

**FLAVORING COMPOUND AND FLAVORING COMPOSITION HAVING
FLAVOR EMITTED ON HEATING WHEAT FLOUR FOOD**

Patent Number: JP7242661
Publication date: 1995-09-19
Inventor(s): FUNAYOSHI SHIGENORI; others: 02
Applicant(s): SHIONO KORYO KK
Requested Patent: ☐ JP7242661
Application Number: JP19940060302 19940304
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D405/04; A23L1/226; A61K7/46; C11B9/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a flavoring compound imparting wheat flour foods such as bread, confectionery, noodles, macaroni, frozen foods or ready-to-eat foods with a flavor emitted from said foods just baked or boiled.

CONSTITUTION: The objective compound is 2,5-dimethyl-4-(1-pyrrolidinyl)-3(2H)-furanone of the formula. This compound can be obtained, for example, by dripping pyrrolidine into 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone at room temperature for 30min, agitating and refluxing under heating at 105 deg.C for 2hrs while removing the water produced with a highly water-absorbing molecular sieve.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THOMSON
DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

[Log Out](#)[Work Files](#)[Saved Searches](#)[My Account](#) | [Products](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)

The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Wor](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) [Go to: Derwent](#)[Email](#)

Title: JP7242661A2: FLAVORING COMPOUND AND FLAVORING COMPOSITION HAVING FLAVOR EMITTED ON HEATING WHEAT FLOUR FOOD

Derwent Title: Prepn. of flavour enhancing di:methyl-(pyrrolidinyl)-furanone - from pyrrolidine and hydroxy-di:methyl-furanone [\[Derwent Record\]](#)

Country: JP Japan

Kind: A

Inventor: FUNAYOSHI SHIGENORI;
KAWAI TETSUO;
FUNABASHI YOZO;

Assignee: SHIONO KORYO KK
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1995-09-19 / 1994-03-04

Application Number: JP1994000060302

IPC Code: [C07D 405/04](#); [A23L 1/226](#); [A61K 7/46](#); [C11B 9/00](#);

Priority Number: 1994-03-04 JP1994000060302

Abstract:


PURPOSE: To obtain a flavoring compound imparting wheat flour foods such as bread, confectionery, noodles, macaroni, frozen foods or ready-to-eat foods with a flavor emitted from said foods just baked or boiled.

CONSTITUTION: The objective compound is 2,5-dimethyl-4-(1-pyrrolidinyl)-3(2H)-furanone of the formula. This compound can be obtained, for example, by dripping pyrrolidine into 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone at room temperature for 30min, agitating and refluxing under heating at 105°C for 2hrs while removing the water produced with a highly water-absorbing molecular sieve.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

Family: None

Forward References: **Go to Result Set:** [Forward references \(1\)](#)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US6592884	2003-07-15	Hofmann; Thomas	Nestec S.A.	Method of using alpha-keto ena derivatives as ingredients and p incorporating same

Other Abstract Info: DERABS C95-355256 DERC95-355256

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242661

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 405/04	2 0 7			
A 2 3 L 1/226		G		
A 6 1 K 7/46	4 0 1			
C 1 1 B 9/00		W 2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-60302

(22)出願日 平成6年(1994)3月4日

(71)出願人 000121512

塩野香料株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番6号

(72)発明者 船吉 重徳

大阪府寝屋川市錦町2番地8号

(72)発明者 川合 哲夫

大阪府泉南市新家1787番地の39

(72)発明者 船橋 洋三

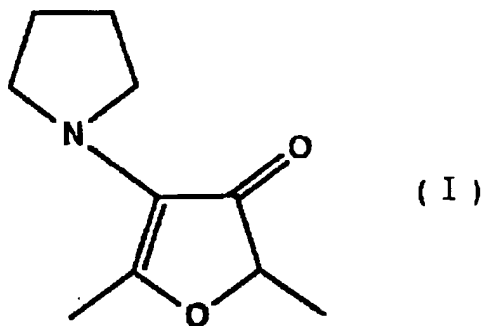
神奈川県横浜市緑区東本郷5-5-3-338

(54)【発明の名称】 小麦粉食品の加熱香気を有する香料化合物ならびに香料組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 小麦粉食品の焼きたてあるいはゆでたてのフレーバーを有する香料化合物ならびに香料組成物の提供。

【構成】 上記香料化合物(1)は、次の通り。



ピロリジンと4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フランオンを合成原料とし、上記構造式で表される、2,5-ジメチル-4-(1-ピロリジニル)-3(2H)-フランオンの製造方法。

1

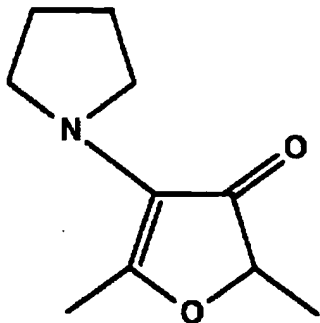
【目的】 小麦粉食品の焼きたてあるいはゆでたてのフレーバーを有する香料化合物ならびに香料組成物を提供する。

【構成】 上記構造式の化合物 (I) は、焼きたてのパン類、和菓子、洋菓子やビスケットおよびゆでたてのうどん、即席めん、マカロニなど数多くの加熱した小麦粉食品に共通する根本的なフレーバーを有する。そのため、この化合物ならびにこれを含む香料組成物を上記食品、さらには冷凍食品、即席食品などに配合することによって、多くの食品に焼きたてあるいはゆでたてのフレーバーを付与増強することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】



(I)

ピロリジンと4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンを合成原料とし、上記構造式で表される、2,5-ジメチル-4-(1-ピロリジニル)-3(2H)-フラノン (I) の製造方法。

【請求項2】 化合物Iを含有することを特徴とする香料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 産業上の利用分野 本発明は、穀類とくに小麦粉食品が加熱時に生じるフレーバーを付与増強することのできる化合物Iとそれを含む香料組成物に関する。つまり、Iもしくはそれを含む香料組成物を多種多様の食品に添加することによって、小麦粉食品が加熱時に生じる、焼きたてあるいはゆでたてのごとく好ましい風味を与える。すなわち、本発明は、小麦粉食品の加熱時に生じるフレーバーを付与増強することのできる、画期的な香料ならびに香料組成物である。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 小麦粉加熱食品の風味の最大の特徴は、焼きたてあるいはゆでたてのフレーバーにある。一般に、これらの加熱食品は一度冷めると、そのようなフレーバーがほとんど消失し、しかも再び加熱してもほとんど生じないことが知られている。し

2

たがって、加熱した小麦粉食品は、多くの場合、自然に加熱風味に欠けてしまうため、上記のフレーバーを付与増強することのできる香料化合物ならびに香料組成物の開発が望まれていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は鋭意研究の結果、小麦粉食品の加熱時に生じるフレーバー成分から、Iを初めて見出し、かつ、そのフレーバーの主成分であることを明らかにした。さらに、Iおよびそれを有効成分とする香料組成物が、多くの食品に小麦粉の焼きたてあるいはゆでたてのフレーバーを付与増強することを確認した。すなわち、Iおよびこれを有効成分とする香料組成物を用いることによって、上記課題を解決することを知見した。

【0004】 これまでに化合物Iは、Tresslら、とDoornbosらによって、糖とアミノ酸の加熱反応産物から単離されている。しかし、いずれもその反応の主要な産物ではなく、今までにほとんど注目されていない。また、Tresslらはその加熱反応で生成される多くのピロリジン化合物は穀類の匂いを有していると述べているが、個々の具体性に欠けるため、本発明の成立を妨げるものではない。本発明者らは上述した如く、Iを初めて食品から見だし、さらに初めて合成してIが小麦粉食品の焼きたてあるいはゆでたての特徴的な匂いを有することを明らかにした。

【0005】 本発明者は、市販の今川焼き用ミックスパウダー（製菓製パン用材料：小麦粉、膨張剤、食塩などを含む）をガラスビーズ法（特許出願公開番号、平2-107168）によって、加熱中に発生するフレーバーを回収した。そのフレーバーは焼きたての食欲をそそる好ましいものであり、上記課題を解決すべきフレーバーであると専門パネラーに支持された。その成分をガスクロマトグラフィー（GC）およびガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）により分析し、Iが主要香気成分であることを見出した。すなわち、Iがこのような小麦粉食品の加熱時に生じる最も主要なフレーバー成分であることを発見した。

【0006】 次に上述の今川焼き用ミックスパウダーを使って今川焼きを作り、放冷後同じ方法で再度加熱し、フレーバー成分を回収した。この回収フレーバーには上述のような焼きたての匂いがほとんど存在しなかった。そして、このフレーバー成分を同様に分析したところ、成分中にIがほとんど含まれていないことが判明した。このことは、小麦粉加熱食品の焼きたてのフレーバーは一度冷えると失われ、再度加熱しても本来の焼きたて風味に欠けることを示している。すなわち、Iが小麦粉食品の加熱時に生じるフレーバーに大きく寄与していることが明らかになった。詳細は実施例1で記述する。

【0007】 さらにIを合成し、このIを今川焼きを焼く前に添加することによって、それが冷めても焼きた

での好ましい匂いが保持され、さらに風味が増強した。化合物Iは、小麦粉食品の焼きたてのフレーバーを発現する香料化合物として非常に効果があることが確認された。このようにして、上記課題はほとんど解決できることが見いだされ、本発明が完成するに至った。

【0008】 これまでにIの合成方法は公示されていない。本発明者はその合成方法を検討し、求核性をもつ窒素化合物とカルボニル化合物の求核付加反応によって、容易に合成できることを見だし、製造方法を確立した。詳細は実施例2で述べる。

【0009】

【実施例】 以下に小麦粉食品の加熱時に生じるフレーバーから、化合物Iを見だし、さらにその製造方法に至るまでの過程の詳細、およびIとそれを含む香料組成物の実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

【0010】

【実施例1】 ガラスビーズ法により、今川焼きの加熱中に生じるフレーバー成分を調べた。2リットルの4つ口フラスコに、今川焼き用ミックスパウダー（製菓製パン用材料：小麦粉、膨張剤、食塩、澱粉、ブドウ糖、砂糖、着色剤、植物蛋白、増粘多糖類）100gおよび水350gを入れ、1Kgのガラスビーズ（直径2.3mm）とともに攪拌しながら、マントルヒーターで加熱した。生じたフレーバー成分は水蒸気とともに留出した。100-101度で留出した液の匂いと、同じミックスパウダーで作った今川焼きの焼きたての匂いとを比較を専門パネラー5人で行った。その結果、専門パネラー全員が両者の匂いにほとんど差がなく、留出液が焼きたての匂いを有していると評価した。そこで、留出液の成分を調べたところGC分析では、Iがピーク面積で約50%を占める主要成分であった（図面の図1のa参照）。この物質以外に強い香気をもつ化合物はほとんど検出されなかった。もう一つの主成分（ピーク面積、20%）は、2,6-ジ-ターシャリーブチル-4-メチルフェノール（BHT）であった。この物質は香気を有せず、抗酸化剤として広く使われていることから、このミックスパウダー由来のものと推定された。

【0011】 次に、実際に焼いた今川焼きの皮を室温で2時間放冷した後、上述した方法で同じようにガラスビーズ法によって、フレーバー成分を留出させた。この留出液には焼きたての風味がほとんど感じられなかった。留出液の成分を調べたところ、Iがほとんど存在せず（ピーク面積、1.5%）、主要成分はBHTだけであった（図1のb）。

【0012】 このように、Iは今川焼きの加熱中に大きく生成して、焼きたてのフレーバーの主成分であったが、冷めた今川焼きを再度加熱しても、Iは他の成分と同じようにほとんど生成せず、また官能的にも焼きたての匂いが生じなかった。このことは、小麦粉食品の加熱香気は小麦粉の熱変性によってのみ生じ、熱変性をす

に受けた小麦粉からは、もはや好ましい特徴香気がほとんど生じないことを示唆している。小麦粉食品を暖かいうちに食すると美味しく、冷めたものを再び暖めても本来の美味しさに欠けるという一般的な経験が、このように科学的にフレーバー成分の消長で実証された例は未だない。

【0013】 この実施例で用いた今川焼き用ミックスパウダーは、製菓製パン用原料として広く市販されている。例えば、この製菓製パン用材料に脱脂粉乳、乳化剤や卵などを加えると、ケーキやクッキーなどを作ることができる。このように、このミックスパウダーは小麦粉食品の主原料として多く使われている。したがって、Iは小麦粉食品に共通するフレーバー成分とみなすことができる。

【0014】

【実施例2】 攪拌機、還流冷却管、温度計および滴下ロートを装備した4つ口フラスコに128g（1モル）の4-ハイドロキシ-2,5-ジメチル-3（2H）-フラノンを入れ、ピロリジン78g（1.1モル）を室温で30分間滴下しながら攪拌した。反応では水が生じるため、吸水力のあるモレキュラーシーブで水を除きながら、2時間105度で加熱還流した。その後、反応液を減圧蒸留で精製した。収量91g（収率50.3%）のIが得られた。

【0015】

【実施例3】 今川焼きの加熱中に生じたフレーバーから単離したIと合成で得られたIを各種分析機器で分析した。それらのスペクトルデータの一致によって、化合物Iを2,5-ジメチル-4-（1-ピロリジニル）-3（2H）-フラノンと同定した。各種分析機器の結果を以下に示す。

【0016】 GC-MS分析の結果、単離品と合成品のマススペクトルは一致した。それぞれのマススペクトルを図面の図2のaとbに示した。また、マススペクトルフラグメントイオンの相対強度とリテンションインデックス（RI）を以下に示す。

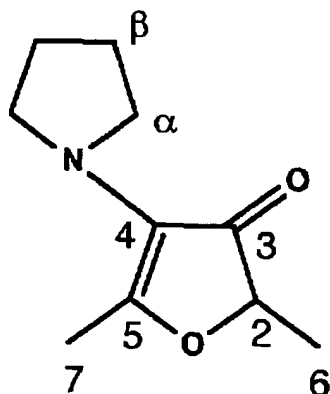
【0017】 合成品：マススペクトルデータ；181（100）、124（68）、43（62）、110（52）、55（37）、138（35）、82（26）、70（19）、166（18）、54（16）。RI：DB-1（無極性カラム）、1350；DB-WAX（極性カラム）、1911。測定機種：GC；Hewlett Packard 5890 Ser. 2。MS；日立、M-80A。

【0018】 赤外吸収（IR）スペクトルを図3に記載し、その吸収の数値を以下に示す。IR cm^{-1} （液膜法）：2950m、2910w、2850w、1690s、1620s、1410m、1350w、1310m、1215m、1165m、1000m。吸収強度：s、強；m、中；w、弱。測定機種：Perkin

Elmer 1760X.

【0019】

【化2】



(I)

プロトン (^1H) とカーボンサティン (^{13}C) の核磁気共鳴 (NMR) 分析をおこない、それぞれのシグナルを帰属した。合成品 I の ^1H -、 ^{13}C -NMR スペクトルを図4のaとbにそれぞれ示した。各シグナル値とその帰属を以下に記載する。

【0020】 ^1H -NMR (CDCl_3 , 270 MHz) : 1.41 ppm (d, 3H, $J=7.3\text{ Hz}$, H-6), 1.85 (m, 4H, H- β), 2.23 (s, 3H, H-7), 3.11 (m, 4H, H- α), 4.34 (q, 1H, $J=7.3$, H-2)。

【0021】 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 67.5 MHz) : 15.1, 16.7 ppm (各 -CH₃), 25.4 (C- β), 51.3 (C- α), 80.4 (C-2), 125.8 (C-4), 182.4 (C-5), 202.8 (C-3)。測定機種: JEOL GX-270。

【0022】

【実施例4】 どちら焼きを作って、Iの添加効果を調べた。どちら焼きを以下の処方調製した。

【0023】卵 3個
蜂蜜 60g
砂糖 80g

アセトアルデハイド	0.20
酢酸エチル	0.10
ヘプタナール	0.01
オクタナール	0.02
フルフリルアルコール	0.10
エチルマルトール	0.20
メチルシクロペンテノロン	0.10
2,5-ジメチル-4-ハイドキシ-3 (2H)-フラノン	0.20
2,5-ジメチル-4-(1-ピロリジニル)-3 (2H)-フラノン	4.00
グリセリン	52.07
エタノール	43.00

6
ブドウ糖 20g
小麦粉 200g
重曹 3g
ベーキングパウダー 3g
牛乳 50g
水 130g

上記混合物100gにIを0.004g (40ppm) 添加して焼いたどら焼き (A) と添加しないで焼いたどら焼き (B) の匂いの比較をパネラー10人で行った。その結果前者の方が焼きたての匂いが強く、食欲をそそるという評価が得られ、Iの添加による匂いの付与増強が確かめられた。

【0024】

【実施例5】 化合物Iの匂い保持効果を調べるために、匂いと味の出方が穏やかな今川焼きの皮に添加した。

【0025】小麦粉 160g

砂糖 15g
ブドウ糖 15g
澱粉 3g
重曹 3g
ベーキングパウダー 3g
食塩 1g
水 200g
合計 400g

上記混合物100gにIを0.004g (40ppm) 添加して焼いた、あんこを含まない今川焼き (A) と、添加しないで焼いたもの (B) の風味を比較した。焼いている間に漂う匂いはどちらにも大きな差が認められなかったが、室温放置1日後に大きな差が生じた。すなわち、冷めたBにはほとんど匂いがなくなっているが、Iを加えたAには、焼きたての匂いが保持され、しかも味がBよりも強く感じられることをパネラー5人全員が指摘した。

【0026】

【実施例6】 以下に示すように、Iを含むたい焼き風の香気を有するタイヤキフレーバーを調製した。

【0027】

7
合計

実施例5の処方に基づいて作った材料混合物100gに、上記配合によるタイヤキフレーバーを0.1g加えたものと加えないものを焼成後、パネラー6人で、両者の風味を比較した。その結果、タイヤキフレーバーを加えた方がたい焼き風の香味が増強されるとともに、とくにフレーバーの持続性に優れていることが認められた。

【0028】

【参考文献】 Tressl, R. ら: ジャーナル オブ アグリカルチュラルアンド フード ケミストリー, 1985年, 33巻, 924-928頁。

Doornbos, Tら: プロGRESS イン フード アンド ニュートリション サイエンス, 1981年, 5巻, 57-63頁。

【0029】

【発明の効果】 化合物Iならびにこれを含有する香料組成物をパン類、菓子類、冷凍食品および即席など多種多様の食品に配合することによって、従来から望まれている小麦粉食品の加熱時の風味、すなわち焼き立てあるいはゆでたての風味がそれらに付与増強される。

【0030】

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図1】 今川焼きの香気成分のガスクロマトグラムを示す。(a)は今川焼きの加熱中に生じたフレーバー成分を表し、(b)は焼き上がった後、2時間放置して冷

8
100.00

えた今川焼きのそれを表している。ガスクロマトグラフィーの分析条件は次の通りである。カラム; DB-1 (0.25mm×60m)、イニシャル温度; 50℃ (5分間保持)、ファイナル温度; 260℃、昇温温度; 3℃/分、検出器; 水素炎イオン検出器 (FID)。

【0031】

【図2】 化合物Iのマススペクトルを示す。(a)は今川焼きから見いだされたIのマススペクトル、(b)は合成したIのそれを示す。

【0032】

【図3】 化合物Iの赤外線吸収スペクトルを示す。

【0033】

【図4】 化合物Iの核磁気共鳴 (NMR) スペクトルを示す。(a)はプロトンNMRスペクトル、(b)はカーボンサティンNMRスペクトルを示す。

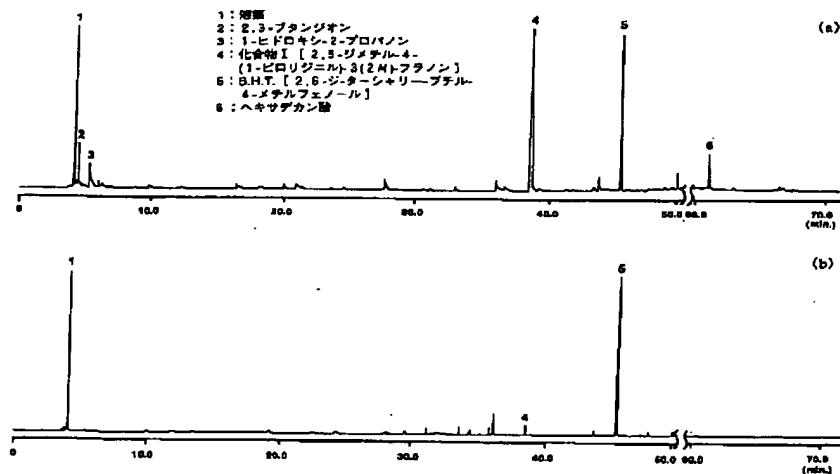
【0034】

【符号の説明】

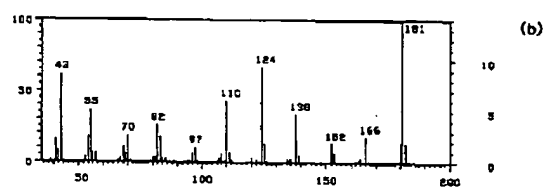
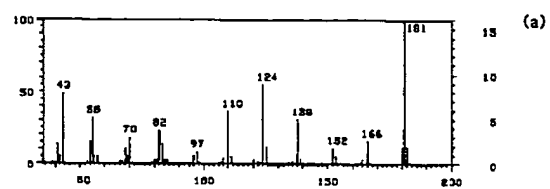
20 ガスクロマトグラム上に示されているピーク番号の化合物名を以下に示す。

1: 溶媒、2: 2, 3-ブタンジオン、3: 1-ヒドロキシ-2-プロパノン、4: 化合物I、5: 2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール、6: ヘキサデカン酸

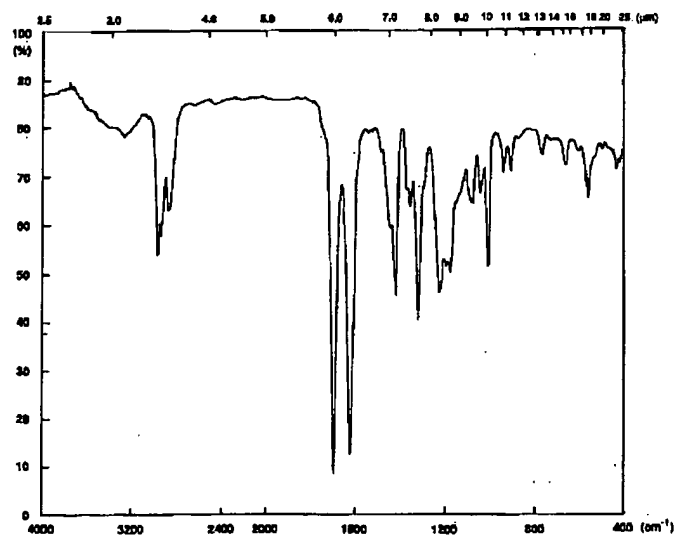
【図1】



【図2】



【図3】



(7)

特開平7-242661

【図4】

